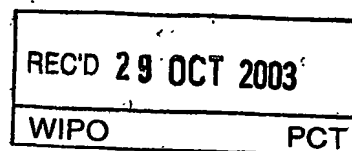


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH ARTICLE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 42 762.3

Anmeldetag:

14. September 2002

Anmelder/Inhaber:

Cognis Deutschland GmbH & Co KG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Wässrige Dispersionen zur hydrophoben Ausrüstung
von Fasern und textilen Flächengebilden

IPC:

D 06 M, C 09 D, B 01 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Patentanmeldung

"Wässrige Dispersionen zur hydrophoben Ausrüstung von Fasern und textilen 5 Flächengebilden" C 2714

Die vorliegende Anmeldung betrifft wässrige Dispersionen, die fluorhaltige und fluorfreie
10 Poly(meth)acrylate enthalten sowie die Verwendung derartiger Dispersionen zur
hydrophobierenden Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.

Es ist bekannt und in der Textiltechnik üblich, Fasern und textile Flächengebilde mit
wässrigen Dispersionen zu behandeln, die fluorhaltige Copolymere auf Basis von
15 Perfluoracrylaten enthalten. Perfluoracrylate vermitteln Textilien Materialien gleichzeitig
stark hydrophobe und stark oleophobe Schutzeigenschaften. Derartige Perfluoracrylate
werden beispielsweise in der DE 1 247 659 beschreiben. Auch die EP 1 146 103 A1
beschreibt wässrige Dispersionen, die polyfluorierte Polymere enthalten und zur Ausrüstung
von Textilien verwendet werden.

20 Zwar führt die Ausrüstung der Textilien mit den Perfluoracrylaten oder anderen geeigneten
polyfluorierten Verbindungen zu den gewünschten Eigenschaften der textilen Materialien,
allerdings sind die fluorierten Verbindungen nach wie vor sehr teuer. Es besteht daher ein
Bedarf, die hydrophobe Ausrüstung von Textilien preiswerter zu gestalten, ohne dass dabei
25 die Wirksamkeit der Ausrüstung verloren geht.

Es wurde nun gefunden, dass durch Kombination von an sich bekannten polymeren
Perfluoracrylaten mit nicht fluorierten polymeren Acrylaten der Anteil der teuren fluorierten
Produkte verringert werden kann, ohne dass das Ergebnis der hydrophoben Ausrüstung sich
30 verschlechtert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wässrige Dispersionen, enthalten
mindestens :

- a) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (I) $R^1-O-CO-CR^2=CH_2$ (I) in der R^1 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen bedeutet und R^2 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) $R^3-O-CO-CR^4=CH_2$ (Ia) in der R^3 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet und R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und
- b) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (II) $C_nF_{2n}-CH_2-CH_2-O-CO-CR^5=CH_2$ in der R^5 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) steht, und
- c) Emulgatoren mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Copolymeren zu a) zu den Copolymeren zu b) 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

Sowohl die Verbindungen der Formeln (I) und (Ia) als auch die Verbindungen der Formel (II) sind an sich bekannt. Es handelt sich dabei um Derivate der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure, speziell um deren Ester.

Die Herstellung der perfluorierten Verbindungen gemäß Formel (II) erfolgt dabei in der Regel auf Basis von Tetrafluorethan, welches polymerisiert und jodiert wird und Verlauf einer Grignard-Reaktion mit Ethylenoxid zu einem perfluorierten Alkohol umgesetzt wird. Dieser wird in einem letzten Reaktionsschritt mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu den gewünschten perfluorierten Acrylaten bzw. Methacrylatestern umgesetzt. Bei der Auswahl der Verbindungen der Formel (II) ist es vorteilhaft, solche perfluorierten Verbindungen der Formel (II) einzusetzen, bei denen der Index n für eine Zahl von 6 bis 10 steht.

Bei den Verbindungen der Formel (I) handelt es sich um ebenfalls bekannte Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit Fettalkoholen, wobei die Fettalkohole 8 bis 22 C-Atome aufweisen müssen.

Die Monomeren der Formeln (I) und (II) werden unabhängig voneinander mit den Acryl- bzw. Methacrylsäureestern der Formel (Ia), in der Regel durch Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium zu Copolymeren umgesetzt, wobei jeweils Emulgatoren c) zum Einsatz kommen, und anschließend werden die zwei Komponenten a) und b), die Herstellungsbedingt bereits die Emulgatoren enthalten, zu den erfindungsgemäßen Dispersionen vermischt.

Die Emulsionspolymerisation stellt ein Spezialverfahren der Polymerisation dar, bei dem wasserunlösliche Monomere mit Hilfe von Emulgatoren in Wasser emulgiert und unter Verwendung wasserlösliche Initiatoren (z. B. Kaliumpersulfat; Redoxinitiatoren) polymerisiert werden. Besonders bevorzugte Monomeren der Formel (Ia) sind ausgewählt aus der Gruppe der aus der Gruppe der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und/oder Butylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure. Dabei können die Verbindungen der Formel (Ia) unabhängig voneinander zur Herstellung der Polymerdispersionen a) und b) verwendet werden. Bei der Polymerisation zu den Komponente a) und b) ist es vorteilhaft wenn der Anteil an Monomeren der Formeln (I) bzw. (II) in Bezug auf die Comonomeren (Ia) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% beträgt. Es ist auch möglich nur Monomeren der Formeln (I) bzw. (II) zu polymerisieren. Bevorzugt beträgt der Anteil an Comonomeren der Formel (Ia) bei der Polymerisation aber mindestens 5 Gew.-%.

Erfindungswesentlich ist, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Komponente a) und b) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise aber im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 3 liegt. Besonders bevorzugt sind die Bereiche 3 : 1 bis 1 : 1.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten zur Stabilisierung zwingend Emulgatoren c). Die Emulgatoren sind ausgewählt vorzugsweise aus den nichtionischen und/oder kationischen Emulgatoren. Bei den Emulgatoren sind besonders bevorzugt die kationischen Emulgatoren, wobei es sich hierbei um solche Verbindungen handelt, die eine positive Ladung in Form einer quaternierten Amoniumgruppe enthalten oder aber eine ladungsneutrale Amingruppe, die beim Ansäuern des Gesamtsystems in die ionisch protonierte Form übergehen. Beispiele für derartige kationische Verbindungen finden sich in der WO 88/00991 auf den Seiten 2 und 3. Aber auch andere dem Fachmann bekannte quaternierte Verbindungen, insbesondere sogenannte Esterquats, d. h. quaternierte Alkylammoniumverbindungen, die mindestens eine Estergruppe in der Alkylgruppe tragen, sind zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Dispersionen geeignet.

Die wässrigen Dispersionen gemäß der vorliegenden erfindungsgemäßen Lehre enthalten die Komponenten a) und b) in Summe in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion. Die Emulgatoren c) sind dabei in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion enthalten. Es kann

vorteilhaft sein, neben den Komponente a) und b) sowie den Emulgatoren c) noch wassermischbare organische Lösungsmittel einzusetzen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Polyole mit 2 bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, den Alkylethern oder Teilalkylethern dieser Polyole oder den vollständig oder teilweise alkoxylierten Derivaten der Polyole oder um Aceton.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt dahingehend, dass zunächst eine wässrige kationisch oder nichtionisch stabilisierte Dispersion a) mit einer wässrigen, kationisch oder nichtionisch stabilisierte Dispersion b) vermischt wird. Anschließend kann die so enthaltene Mischung in an sich geeigneter und bekannter Art und Weise auf Textilien und Fasern aufgetragen werden. Geeignete textile Materialien sind sowohl Baumwolle als auch Polyester oder Polyamidfasern sowie Mischgewebe. Die wässrigen erfindungsgemäßen Dispersionen werden mittels gängiger Applikationstechnik, beispielsweise einer Foulardwalze, auf die Fasern bzw. das Gewebe aufgebracht. Dabei beträgt die Wirkstoffkonzentration vorzugsweise zwischen 1 bis 5g pro Liter bezogen auf die Flotte.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von wässrigen Dispersionen, wie oben beschrieben, zur hydrophobierenden Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion, enthaltend mindestens

a) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (I)

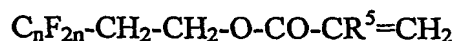


in der R^1 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen bedeutet und R^2 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia)



in der R^3 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet und R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und

b) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (II)



in der R^5 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) steht, und

c) Emulgatoren

mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Copolymeren zu a) zu den Copolymeren zu b) 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Copolymeren zu a) monomere Verbindungen der Formel (I) enthalten sind, deren Rest R einen linearen Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen bedeutet.

3. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Copolymeren zu b) monomere Verbindungen der Formel (II) enthalten sind, in denen n für Zahlen von 6 bis 10 steht.

BEST AVAILABLE COPY

4. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Copolymeren zu a) zu den Copolymeren zu b) 5 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere 3 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
- 5 5. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in den Copolymeren zu a) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindesten 70 Gew.-%, der Monomeren ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (I).
- 10 6. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Copolymeren zu b) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindesten 70 Gew.-%, der Monomeren ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (II).
- 15 7. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren der Formel (Ia) jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und/oder Butylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure.
- 20 8. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie Emulgatoren aus der Gruppe der nichtionischen und/oder kationischen Emulgatoren enthalten.
- 25 9. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Copolymeren a) und b) in Summe in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, enthalten.
10. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion enthalten.
- 30 11. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein wassermischbares organisches Lösungsmittel enthalten.
12. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyole mit 2

BEST AVAILABLE COPY

bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, den Alkylethern oder Teilalkylethern dieser Polyole und den teilweise oder vollständig alkoxylierten Derivate der Polyole oder um Aceton.

- 5 13. Verwendung von wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 zur hydrophobierenden Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.

Zusammenfassung

Wässrige Dispersion, enthaltend mindestens

- 5 a) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (I)



in der R^1 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen bedeutet und R^2 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia)

- 10 $R^3-O-CO-CR^4=CH_2 \quad (Ia)$

in der R^3 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet und R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und

- b) ein Copolymerisat aus Verbindungen der Formel (II)

- 15 $C_nF_{2n}-CH_2-CH_2-O-CO-CR^5=CH_2$

in der R^5 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n eine Zahl von 4 bis 12 bedeutet, mit Monomeren, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (Ia) steht, und

- c) Emulgatoren

20

mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Copolymeren zu a) zu den Copolymeren zu b) 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.